

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295056

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 11 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁵

C08F297/02
297/04

識別記号

MRD 7142-4J
MRH 7142-4J

F I

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全15頁)

(21) 出願番号 特願平4-122817

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 4 月 17 日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 田崎 稔典

千葉県袖ヶ浦市上泉1280 出光興産株式会
社内

(72) 発明者 町田 修司

千葉県袖ヶ浦市上泉1280 出光興産株式会
社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 スチレン系ブロック共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 (A) スチレン系モノマーを繰り返し単位とする高度のシンジオタクチック構造を有する重合体セグメント 80～99.9 重量%と、(B) 末端に重合活性ビニル基を有する数平均分子量 300～10000 のマクロモノマーに由来する重合体セグメント 20～0.1 重量%とから成る $[\eta]$ が 0.07～2.0 のスチレン系ブロック共重合体、及びスチレン系モノマーを、遷移金属化合物とアルミニウム縮合化合物又は配位錯体化合物とから成る触媒の存在下重合させたのち、これと該マクロモノマーとを重合させて前記スチレン系ブロック共重合体を製造する方法である。

【効果】 シンジオタクチックポリスチレンが本来有する優れた耐熱性、耐薬品性及び電気特性を保持するとともに、他の性質が改善され、複合材料の素材や耐熱性エラストマーなどとして有用なスチレン系ブロック共重合体が容易に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式



(式中のArは二価の芳香族基、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子及びケイ素原子の中から選ばれた少なくとも1種を含む置換基、pは1～5の整数であり、pが2以上の場合、R¹は同じものでも、異なるものであってもよい)で表わされるスチレン系モノマーを繰返し単位とする高度のシンジオタクチック構造を有する重合体セグメント80～99.9重量%と、(B)アニオン重合性モノマーをアニオン重合開始剤を用いて重合させたのち、これと含ハロゲン不飽和化合物とを反応させて得られた末端に重合活性ビニル基を有する数平均分子量300～10000のマクロモノマーに由来する重合体セグメント20～0.1重量%とから成り、かつ1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液中温度135℃で測定した極限粘度[η]が0.07～20dl/gであることを特徴とするスチレン系ブロック共重合体。

【請求項2】 (a) 一般式



(式中のArは二価の芳香族基、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子及びケイ素原子の中から選ばれた少なくとも1種を含む置換基、pは1～5の整数であり、pが2以上の場合、R¹は同じものでも異なるものであってもよい)で表わされるスチレン系モノマーを(イ)遷移金属化合物と(ロ)アルミニウム縮合化合物から成る触媒の存在下で重合させ、次いでこれに、

(b) アニオン重合性モノマーをアニオン重合開始剤を用いて重合させたのち、これと含ハロゲン不飽和化合物とを反応させて得られた末端に重合活性ビニル基を有する数平均分子量300～10000のマクロモノマーを添加して重合させることを特徴とする請求項1記載のスチレン系ブロック共重合体の製造方法。

【請求項3】 (a) 一般式



(式中のArは二価の芳香族基、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子及びケイ素原子の中から選ばれた少なくとも1種を含む置換基、pは1～5の整数であり、pが2以上の場合、R¹は同じものでも異なるものであってもよい)で表わされるスチレン系モノマーを

(イ) 遷移金属化合物及び(ハ) 遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物から成る触媒の存在下で重合させ、次いでこれに(b) アニオン重合性モノマーをアニオン重合開始剤を用いて重合させたのち、これと含ハロゲン不飽和化合物とを反応させて得られた末端に重合活性ビニル基を有する数平均分子量300～10000のマクロモノマーを添加して重合させることを特徴とする請求項1記載のスチレン系ブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なスチレン系ブロック共重合体及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、優れた耐熱性、耐薬品性、電気的性質を示し、かつ良好なじん性、伸び、接着性及び相容性を有し、複合材料の素材や耐熱性エラストマーなどとして有用なスチレン系ブロック共重合体、及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリスチレン系樹脂は、一般にスチレン系モノマーを塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの方法で、ラジカル重合させることによって得られている。このようなラジカル重合で得られたポリスチレン系樹脂は、通常アタクチック構造のもので、立体規則性を有しておらず、耐熱性や耐薬品性が用途によっては不十分であり、その改善が望まれている。

【0003】ところで、立体規則性を有するポリスチレン系樹脂としては、アイソタクチック構造のものと、シンジオタクチック構造のものがあり、前者のアイソタクチック構造のものは、主としてチーグラ型触媒を用いる重合によって得られることが知られており、一方、後者のシンジオタクチック構造のものは、主としてハロゲン化チタンやアルコキシチタンなどのチタニウム化合物とアルキルアルミノキサンとの組合せから成る触媒の存在下に、重合することによって得られることが知られている(特開昭62-104818号公報)。

【0004】これらの立体規則性を有するポリスチレン系樹脂は、立体規則性を有しないアタクチック構造のポリスチレン系樹脂に比べ、高い融点を有し、かつ耐薬品性に優れていることから、耐熱性、耐薬品性のポリマーとしての用途が期待されているが、アイソタクチック構造のポリスチレン系樹脂は、結晶化速度が極めて遅いという欠点があり、実用的でない。これに対し、シンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂は、結晶化速度が速い上、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ電気特性も向上していることから、その単独重合体や共重合体の開発が試みられており(特開昭62-104818号公報、特開昭63-241009号公報)、各分野における応用が期待されている。

【0005】しかしながら、このシンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂は、耐熱性や耐薬品性に優れているものの、耐衝撃性については、一般のアタクチック構造のものと同程度であるため、耐衝撃性を向上させるのに、ゴムや無機充填剤などを配合することが試みられているが、この場合用途が制限されるのを免れない。

【0006】他方、近年、重合性官能基を末端に有する高分子量のモノマー、いわゆるマクロモノマーが開発され、種々の用途に応用されはじめている。このマクロモノマーは、他のモノマーと共重合させることにより、幹

10

20

30

40

50

成分の物性を維持したまま、枝成分の物性、例えば相容性、接着性、潤滑性などが付与されたポリマーを容易に与えることができる。

【0007】このようなマクロモノマーを用いた重合体として、例えば末端にスチリル基を有する特定のマクロモノマーを用いた単独重合体及び該マクロモノマーとスチレン系モノマーとの共重合体が提案されている（特開平4-13707号公報）。この場合、マクロモノマーを用いた単独重合体や共重合体は所望の効果を十分に発現しうるものの、該マクロモノマーとスチレン系モノマーとの共重合体においては、スチレン系モノマーの繰返し単位とマクロモノマーの繰返し単位の配列については特に規定されておらず、事実上ランダム共重合体であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた耐熱性、耐薬品性、電気的性質を有し、かつ良好なじん性、伸び、接着性及び相容性を有し、複合材料の素材や耐熱性エラストマーなどとして有用なスチレン系ブロック共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、優れた物性を有するスチレン系ブロック共重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のスチレン系モノマーを繰り返し単位とする高度のシンジオタクチック構造を有する重合体セグメントと末端に重合活性ビニル基を有する特定の分子量のマクロモノマーに由来する重合体セグメントとを所定の割合で含有し、かつ極限粘度が特定の範囲にあるスチレン系ブロック共重合体が優れた耐熱性、耐薬品性、電気的特性を示し、かつ良好なじん性、伸び、接着性及び相容性を有すること、及び該スチレン系モノマーを特定の触媒の存在下に重合させ、次いでこれに、末端に重合活性ビニル基を有する特定の分子量のマクロモノマーを添加して重合させることにより、前記スチレン系ブロック共重合体が容易に得られること、さらに該マクロモノマーとして、末端にスチリル基を有するものはもちろん、アクリロイル基やメタクリロイル基を有するものも用いることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【００１０】すなわち、本発明は、（Ａ）一般式

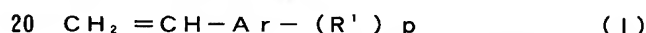


(式中のArは二価の芳香族基、R'は水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子及びケイ素原子の中から選ばれた少なくとも1種を含む置換基、pは1～5の整数であり、pが2以上の場合、R'は同じものでも、異なるものであってもよい)で表わされるスチレン系モノマーを繰り返し単位とする高度のシンジオタクチック構造を有する重合体セグメント80～99.9重量%と、(B)アニオン重合性モノマーをアニオン重合開始剤を用いて

重合させたのち、これと含ハロゲン不飽和化合物とを反応させて得られた末端に重合活性ビニル基を有する数平均分子量300~10000のマクロモノマーに由来する重合体セグメント20~0.1重量%とから成り、かつ1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液中で温度135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.07~2.0 dl/gであることを特徴とするスチレン系ブロック共重合体を提供するものである。

【0011】本発明に従えば、このスチレン系ブロック共重合体は、(a) 前記の一般式(1)で表わされるスチレン系モノマーを(イ)遷移金属化合物と(ロ)アルミニウム縮合化合物とから成る触媒、又は(イ)遷移金属化合物及び(ハ)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物から成る触媒の存在下で重合させ、次いで、これに(b) 前記マクロモノマーを添加して重合させることにより、製造することができる。

【0012】本発明のスチレン系ブロック共重合体において、(A) 重合体セグメントを形成するスチレン系モノマーとしては、一般式



(式中のAr、R¹及びpは前記と同じ意味をもつ)で表わされる芳香族モノビニル化合物が用いられる。このようなスチレン系モノマーの具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン類、4-ビニルピフェニル、3-ビニルピフェニル、2-ビニルピフェニルなどのビニルピフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン、2-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン、1-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン、2-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン、1-(2-ビニルフェニル)-ナフタレン、2-(2-ビニルフェニル)-ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類、1-(4-ビニルフェニル)-アントラセン、2-(4-ビニルフェニル)-アントラセン、9-(4-ビニルフェニル)-アントラセン、1-(3-ビニルフェニル)-アントラセン、2-(3-ビニルフェニル)-アントラセン、9-(3-ビニルフェニル)-アントラセン、1-(2-ビニルフェニル)-アントラセン、2-(2-ビニルフェニル)-アントラセン、9-(2-ビニルフェニル)-アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類、1-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン、2-(4-ビニルフェニル)-フェナントレン、3-(4-ビニルフェニル)-フェナントレンなどがある。

ニル) - フェナントレン、4 - (4 - ビニルフェニル) - フェナントレン、9 - (4 - ビニルフェニル) - フェナントレン、1 - (3 - ビニルフェニル) - フェナントレン、2 - (3 - ビニルフェニル) - フェナントレン、3 - (3 - ビニルフェニル) - フェナントレン、4 - (3 - ビニルフェニル) - フェナントレン、9 - (3 - ビニルフェニル) - フェナントレン、1 - (2 - ビニルフェニル) - フェナントレン、2 - (2 - ビニルフェニル) - フェナントレン、3 - (2 - ビニルフェニル) - フェナントレン、4 - (2 - ビニルフェニル) - フェナントレン、9 - (2 - ビニルフェニル) - フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類、1 - (4 - ビニルフェニル) - ビレン、2 - (4 - ビニルフェニル) - ビレン、1 - (3 - ビニルフェニル) - ビレン、2 - (3 - ビニルフェニル) - ビレン、1 - (2 - ビニルフェニル) - ビレン、2 - (2 - ビニルフェニル) - ビレンなどのビニルフェニルビレン類、4 - ビニル - p - ターフェニル、4 - ビニル - m - ターフェニル、4 - ビニル - o - ターフェニル、3 - ビニル - p - ターフェニル、3 - ビニル - m - ターフェニル、3 - ビニル - o - ターフェニル、2 - ビニル - p - ターフェニル、2 - ビニル - m - ターフェニル、2 - ビニル - o - ターフェニルなどのビニルターフェニル類、4 - (4 - ビニルフェニル) - p - ターフェニルなどのビニルフェニルターフェニル類、4 - ビニル - 4' - メチルビフェニル、4 - ビニル - 3' - メチルビフェニル、4 - ビニル - 2' - メチルビフェニル、2 - メチル - 4 - ビニルビフェニル、3 - メチル - 4 - ビニルビフェニルなどのビニルアルキルビフェニル類、4 - ビニル - 4' - フルオロビフェニル、4 - ビニル - 3' - フルオロビフェニル、4 - ビニル - 2' - フルオロビフェニル、4 - ビニル - 2 - フルオロビフェニル、4 - ビニル - 3 - フルオロビフェニル、4 - ビニル - 4' - クロロビフェニル、4 - ビニル - 3' - クロロビフェニル、4 - ビニル - 2' - クロロビフェニル、4 - ビニル - 2 - クロロビフェニル、4 - ビニル - 3 - クロロビフェニル、4 - ビニル - 4' - ブロモビフェニル、4 - ビニル - 3' - ブロモビフェニル、4 - ビニル - 2' - ブロモビフェニル、4 - ビニル - 2 - ブロモビフェニル、4 - ビニル - 3 - ブロモビフェニルなどのハロゲン化ビニルビフェニル類、4 - ビニル - 4' - トリメチルシリルビフェニルなどのトリアルキルシリルビニルビフェニル類、4 - ビニル - 4' - トリメチルスタンニルビフェニル、4 - ビニル - 4' - トリブチルスタンニルビフェニルなどのトリアルキルスタンニルビニルビフェニル類、4 - ビニル - 4' - トリメチルシリルメチルビフェニルなどのトリアルキルシリルメチルビニルビフェニル類、p - クロロエチルスチレン、m - クロロエチルスチレン、o - クロロエチルスチレンなどのハロゲン置換アルキルスチレン、p - トリメチルシリルスチレン、m - トリメチルシリルスチレン、

o - トリメチルシリルスチレン、p - トリエチルシリルスチレン、m - トリエチルシリルスチレン、o - トリエチルシリルスチレン、p - ジメチル - t - ブチルシリルスチレンなどのアルキルシリルスチレン類、p - ジメチルフェニルシリルスチレン、p - メチルジフェニルシリルスチレン、p - トリフェニルシリルスチレンなどのフェニル基含有シリルスチレン類、p - ジメチルクロロシリルスチレン、p - メチルジクロロシリルスチレン、p - トリクロロシリルスチレン、p - ジメチルプロモシリルスチレン、p - ジメチルヨードシリルスチレンなどのハロゲン含有シリルスチレン類、p - (p - トリメチルシリル) ジメチルシリルスチレンなどのシリル基含有シリルスチレン類などが挙げられる。

【0013】これらのスチレン系モノマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、シンジオタクチックスチレン系重合体の特性がそこなわれない範囲で2種以上を組み合わせ用いてもよく、また第3成分のモノマーと共重合させてもよい。

【0014】一方、本発明のスチレン系ブロック共重合体において、(B) 重合体セグメントを形成するマクロモノマーは、末端にスチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合活性ビニル基を有するものであって、アニオン重合性モノマーをアニオン重合開始剤を用いてアニオン重合させ、次いでこの重合体と含ハロゲン不飽和化合物とを反応させることにより、得られる。

【0015】前記アニオン重合性モノマーとしては、アニオン重合が可能なモノマーとして知られているものの中から任意のものを選択して用いることができるが、

「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」（ジョンウイリー・アンド・サンズ社出版）、第2章記載のモノマーのうち、Q（共鳴因子）値が0.2以上で、かつe（極性因子）値が-1.50以上の共役性モノマーが好適である。このような共役性モノマーとしては、例えばジフェニルエチレンやインデンなどのオレフィン類、イソプレン、1, 3 - ブタジエン、2 - フルオロ - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - シクロヘキサジエンなどのジエン類、 α - メチルスチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレンなどのアルキル、ハロゲン、ハロアルキル置換スチレンや、1 - ビニルナフタレン、2 - イソプロベニルナフタレン、4 - クロロ - 1 - ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、n - ブチル、sec - ブチル、t - ブチル、イソブチル、2 - クロロエチル、2 - ニトロプロピル、2, 3 - エポキシプロピル、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、オクチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニルなどのエステルや、アクリル酸及びメタクリル酸のマグネシウム、カリウム塩などの金属塩などの不飽和カルボン酸類、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジアリル置換アクリルアミ

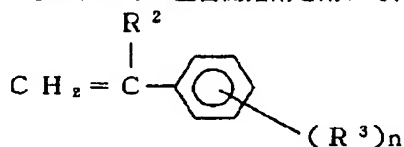
ド、アクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体及びこれらに対応するメタクリルアミド誘導体、さらにはケイ皮酸ベンジル、アクロレイン、N - 置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0016】さらに、前記共役性モノマー以外に、例えばエチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの非共役性モノマーも用いることができる。

【0017】これらのアニオン重合性モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】該アニオン重合開始剤としては、例えばセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属、n - ブチルリチウム、オクチルカリウム、ベンジルバリウムなどのアルカリ金属アルキル又はアルカリ土類金属アルキル、ナトリウム - ナフタレンなどのアルカリ金属芳香族化合物錯体、カリウムアミド、ジエチルリチウムアミドなどのアルカリ金属アミド、フェニルマグネシウムブロミド、ジエチルマグネシウムなどのマグネシウム化合物 (C_6H_5)₂C=O⁻Na⁺などのアルカリ金属ケチル、リチウムアルミニウムヒドリド ($LiAlH_4$)、ジメトキシエトキシナトリウムアルミニウムヒドリド [$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$] などのアート錯体、n - ブトキシカリウムなどのアルコキシド、p - ビニルベンジルマグネシウムクロリドなどの官能基含有金属化合物などの中から、使用するモノマーの種類に応じて適宜選ばれる。例えばモノマーとしてエチレンを用いる場合には、アルキル金属化合物に第三級ジアミン化合物を組合せたものが効果的である。

【0019】これらのアニオン重合開始剤を用いて、前



(式中の R^2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はアリール基、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アリール基であるが、少なくとも1つはハロゲン原子又は炭素数1～20のハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アリール基であり、nは1～3の整数で、nが2又は3の場合には R^3 は同じものであってもよいし、異なるものであってもよい) で表わされる化合物が用いられる。

【0024】このような含ハロゲンスチレン誘導体としては、例えば2 - クロロスチレン、3 - クロロスチレン、4 - クロロスチレン、2, 5 - ジクロロスチレン、2, 3 - ジクロロスチレン、3, 4 - ジクロロスチレン、3, 5 - ジクロロスチレン、2 - クロロ - 5 - メチルスチレン、4 - クロロ - 5 - メチルスチレン、2 - クロロ - 3, 4 - ジメチルスチレン、2, 3, 4 - トリク

記アニオン重合性モノマーをアニオン重合させるが、この際溶媒は用いなくてもよいし、用いてもよい。溶媒を使用する場合は、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などの無極性溶媒が好ましく用いられる。これらの溶媒は1種用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】アニオン重合の温度は、通常 - 78～200℃の範囲で、使用するモノマーの種類に応じて適宜選ばれる。例えばエチレンを用いる場合は30～70℃の範囲で、ジエン類を用いる場合は0～60℃の範囲で、不飽和カルボン酸誘導体を用いる場合は - 78～ - 20℃の範囲で選ぶのが有利である。

【0021】さらに、アニオン重合性モノマーは、アニオン重合開始剤に対し、通常2モル倍以上の割合で用いられる。またアニオン重合性モノマーとしてエチレンを用いる場合には、その重合開始剤1モルに対し、1.5～2.5モルの割合で第三級ジアミン化合物を添加するのが触媒活性の向上の点から望ましい。

【0022】このようなアニオン重合により得られた重合体の末端に、重合活性ビニル基が導入される。この重合活性ビニル基としては、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

【0023】該スチリル基を導入する場合は、前記アニオン重合性モノマーの重合終了時に、含ハロゲンスチレン誘導体を作用させればよい。この際用いられる含ハロゲンスチレン誘導体としては、例えば

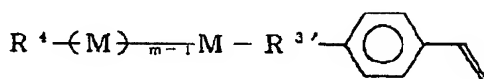
【化1】

(I I)

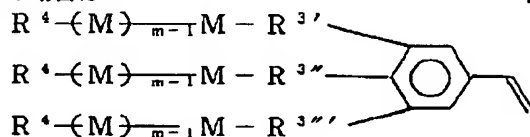
ロロスチレン、2, 4, 5 - トリクロロスチレン、4 - クロロメチルスチレン、4 - クロロメチル - 4' - ビニルビフェニルなどの含塩素誘導体、及びこれらに対応する含臭素誘導体や含ヨウ素誘導体などを挙げることができる。

【0025】これらの含ハロゲンスチレン誘導体は、前記アニオン重合において用いたアニオン重合開始剤1モルに対し、通常0.05～5モル、好ましくは0.5～3モル、より好ましくは1.0～2.0モルの割合で用いられる。この含ハロゲンスチレン誘導体はそのまま反応系に添加してもよいし、適当な溶剤に希釈して添加してもよい。また、この際触媒を用いてもよいが、重合防止上用いない方がよい。該含ハロゲンスチレン誘導体を反応系に添加して、アニオン重合性モノマーの重合体と反応させる際の温度は、重合温度のままでも差し支えな

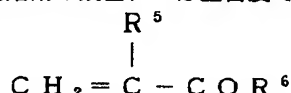
いが、 $-78 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのが望ましい。なお、アニオン重合開始剤としてp-ビニルベンジルマグネシウムクロリドを用いると二官能性マクロモノマーが得られる。



三置換スチレンの場合は



(式中の $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ 、 $\text{R}^{3'''}$ は含ハロゲンスチレン誘導体の置換基においてハロゲンのみが失われた基又は単なる結合、Mはアニオン重合性モノマー単位、 R^4 はアニオン重合開始剤の残基、mは重合度である)など



(式中の R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 はハロゲン原子、炭素数1~20のハロゲン化アルコキシ基又はハロゲン化アリーロキシ基である)で表わされるアクリル酸誘導体又はメタクリル酸誘導体を用いられる。該アクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸クロリド、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸3-クロロプロピル、アクリル酸4-クロロブチル、アクリル酸p-クロロフェニルなどの含塩素誘導体及びこれらに対応する含臭素誘導体、含ヨウ素誘導体などを挙げることができる。また、メタクリル酸誘導体としては、前記アクリル酸誘導体に対応するメタクリル酸誘導体を挙げることができる。

【0028】本発明においては、この末端に重合活性ビニル基を有するマクロモノマーは、その数平均分子量が300~10000、好ましくは500~6000の範囲にあることが必要である。この数平均分子量が300未満では、得られるマクロモノマー重合体のもつ性質、例えば接着性、相溶性が十分に発揮されない。すなわち、このマクロモノマーは、アニオン重合性モノマーとしてメタクリル酸メチルを用いる場合は5量体以上、エチレンを用いる場合は15量体以上であることが肝要である。

【0029】本発明のスチレン系ブロック共重合体は、(A)前記のスチレン系モノマーを繰り返し単位とする高度のシンジオタクチック構造を有する重合体セグメントと(B)前記の末端に重合活性ビニル基を有するマクロモノマーに由来する重合体セグメントとから成るものである。

【0030】ここでいう高度のシンジオタクチック構造

【0026】このようにして、末端に重合活性スチリル基を有するマクロモノマーが得られる。このマクロモノマーの構造は、例えば一置換スチレンの場合は、

【化2】

(III)

【化3】

(IV)

表わすことができる。

【0027】一方、アクリロイル基やメタクリロイル基を導入する場合は、一般式

【化4】

(V)

とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖である置換アリアル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するもの(ラセミ体)であり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(^{13}C -NMR法)により定量される。

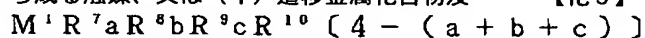
【0031】 ^{13}C -NMR法により定量されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合(すなわち、連続する構成単位の相対的立体配座関係の存在割合)、例えば2個の場合は、ダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明にいう高度のシンジオタクチック構造を有するとは、置換基の種類や各繰り返し単位の含有割合によってシンジオタクティシティーの度合いは若干変動するが、スチレン系繰り返し単位の連鎖において、通常はラセミダイアッドで75%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上のシンジオタクティシティーを有するものをいう。

【0032】また、該スチレン系ブロック共重合体は(A)重合体セグメントの含有量が80~99.9重量%で、(B)重合体セグメントの含有量が20~0.1重量%の範囲にあることが必要である。(A)セグメントと(B)セグメントとの割合が前記範囲を逸脱するものでは、本発明の目的を十分に達せられない。

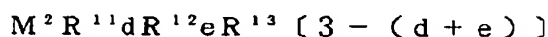
【0033】さらに、該スチレン系ブロック共重合体は、1,2,4-トリクロロベンゼン溶液中温度135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.07~2.0dl/gの範囲にあることが必要である。この極限粘度 $[\eta]$ が0.07dl/g未満では機械的特性が不十分である

し、20d1/gを超えると成形が困難となる。

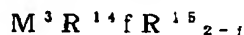
【0034】このようなスチレン系ブロック共重合体を製造するには、本発明に従えば、まず前記スチレン系モノマーを(イ)遷移金属化合物と(ロ)アルミニウム縮合化合物とから成る触媒、又は(イ)遷移金属化合物及



(VI)



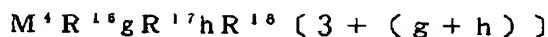
(VII)



(VIII)

|

O



(IX)

||

O

(式中の R^7 ないし R^{18} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アセチルアセトニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基又はインデニル基、a、b及びcは、それぞれ $0 \leq a+b+c \leq 4$ の関係式を満たす0又は1~4の整数、d及びeは、それぞれ $0 \leq d+e \leq 3$ の関係式を満たす0又は1~3の整数、fは0、1又は2、g及びhは、それぞれ $0 \leq g+h \leq 3$ の関係式を満たす0又は1~3の整数、 M^1 及び M^2 は、それぞれチタン、ジルコニウム、ハフニウム又はバナジウム、 M^3 及び M^4 は、それぞれバナジウムである)で表わされる化合物を挙げることができるが、これらの中で、前記一般式(VI)で表わされる化合物であって、 M^1 がチタン又はジルコニウムであるものが好適である。これらの遷移金属化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】前記一般式(VI)~(IX)において、 R^7 ないし R^{18} で示されるもののうち、ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素が、置換シクロペンタジエニル基としては、例えば炭素数1~6のアルキル基で1個以上置換されたシクロペンタジエニル基、具体的にはメチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが、炭素数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが、炭素数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシル基などが、炭素数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基な

び(ハ)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物から成る触媒の存在下で重合させる。

【0035】該(イ)成分の遷移金属化合物としては、例えば一般式

【化5】

どが、炭素数7~20のアリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、9-アントリルメチル基などが、炭素数6~20のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基などが、炭素数1~20のアシルオキシ基としては、例えばアセチルオキシ基、ステアロイルオキシ基などが挙げられる。

【0037】このような前記一般式(VI)ないし(IX)で表わされる遷移金属化合物のうち、チタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、シクロペンタジエニルトリメチルチタン、四塩化チタン、三塩化チタン、ジメトキシチタンジクロリド、メトキシチタントリクロリド、トリメトキシチタンクロリド、シクロペンタジエニルトリエチルチタン、シクロペンタジエニルトリプロピルチタン、シクロペンタジエニルトリブチルチタン、メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、メチルシクロペンタジエニルトリベンジルチタン、1,2-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、テトラメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリブチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルチタン、シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド、シクロペンタジエニルジエチルチタンモノクロリド、シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、シクロペンタジエニルチタントリフェノキシ

ド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、シクロペンタジエニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド、シクロペンタジエニルジメトキシチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメトキシチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド、シクロペンタジエニルトリベンジルチタン、シクロペンタジエニルジメチルメトキシチタン、メチルシクロペンタジエニルジメチルメトキシチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン、インデニルチタントリクロリド、インデニルチタントリメトキシド、インデニルチタントリエトキシド、インデニルトリメチルチタン、インデニルトリベンジルチタンなどが挙げられる。また、チタン化合物のうちのビスシクロペンタジエニル置換体として、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタン、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルチタン、ビス（シクロペンタジエニル）ジエチルチタン、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルチタン、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジメチルチタン、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジメチルチタン、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジベンジルチタン、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジベンジルチタン、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）クロロメチルチタン、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ヒドロメチルチタンなどが挙げられる。さらに、エチレンビス（インデニル）ジメチルチタン、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジメチルチタン、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタンのような架橋型の配位子を含むチタン化合物も挙げられる。また、これら遷移金属化合物は、ルイス塩基と錯体を形成したものでもよい。

【0038】これらチタン化合物のうち、スチレン系重合体部の分子量を高くする場合、アルコキシド、置換π電子系配位子をもつチタン化合物が好ましい。また、分子量を低くする場合はπ電子系配位子、ハロゲン配位子をもつチタン化合物が好ましい。

【0039】また、前記一般式（V I）ないし（I X）で表わされる遷移金属化合物のうち、ジルコニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルジルコニ

ムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジルコニウムベンジルジクロリド、ジルコニウムテトラベンジル、トリブトキシジルコニウムクロリド、トリイソプロポキシジルコニウムクロリドなどが挙げられる。

【0040】さらに、同様にハフニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム、ビスインデニルハフニウムジクロリド、ハフニウムジベンジルジクロリド、ハフニウムテトラベンジル、トリブトキシハフニウムクロリド、トリイソプロポキシハフニウムクロリドなどが挙げられる。

【0041】また、同様にバナジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムトリブトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスアセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0042】これらの遷移金属化合物と組み合わせて用いられる（ロ）成分のアルミニウム縮合化合物は、有機アルミニウムと縮合剤との接触生成物である。ここで有機アルミニウム化合物としては、通常一般式

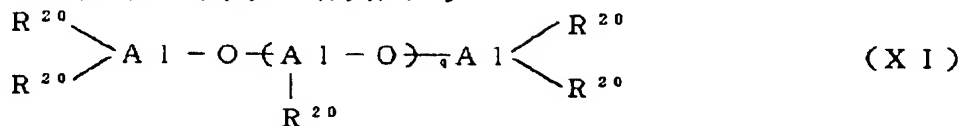
$A \mid R^{1 \circ}$ (X)

（式中の $R^{1 \circ}$ はハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基又はハロゲン化アルキル基であって、3つの $R^{1 \circ}$ は同一のもので異なってもよい）で表わされる有機アルミニウム化合物、具体的にはトリメチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられ、これらの中でトリメチルアルミニウムが好適である。

【0043】なお、縮合剤については、典型的には水が挙げられるが、そのほか上記有機アルミニウムが縮合反応するもの、例えば、硫酸銅5水塩、無機物や有機物への吸着水など各種のものが挙げられる。

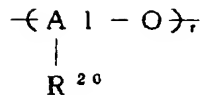
【0044】該アルミニウム縮合化合物の代表例としては、一般式

【化6】



（式中の $R^{2 \circ}$ は炭素数1～8のアルキル基、 q は0～5050の数である）で表わされる鎖状アルミノキサンや、

一般式



(式中の R^{20} は前記と同じ意味をもち、 r は2~50の数である)で表わされる環状アルミノキサンなどがある。

【0045】一般に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と水との接触生成物は、上述の鎖状アルキルアルミノキサンや環状アルキルアルミノキサンとともに、未反応のトリアルキルアルミニウム、各種の縮合生成物の混合物、さらには、これらが複雑に会合した分子であり、これらはトリアルキルアルミニウムと縮合剤である水との接触条件によって様々な生成物となる。

【0046】この際のアルキルアルミニウム化合物と水との接触方法には特に限定はなく、公知の手法に準じて反応させればよい。例えば(1)有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、(2)重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、さらには(3)金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。なお、上記の水にはアンモニア、エチルアミンなどのアミン、硫化水素などの硫黄化合物、亜リン酸エステルなどのリン化合物などが20%程度まで含有されていてもよい。また、この反応は無溶媒下でも進行するが、溶媒中で行うことが好ましく、好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。

【0047】このアルミノキサン(例えばアルキルアルミノキサン)は、上記の接触反応後、含水化合物などを使用した場合には、固体残渣をろ別し、ろ液を常圧下あるいは減圧下で30~200℃の温度、好ましくは40~150℃の温度で、20分~8時間、好ましくは30分~5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理したものが好ましい。

【0048】この熱処理にあたっては、温度は各種の状況によって適宜定めればよいが、通常は、上記範囲で行う。一般に、30℃未満の温度では、効果が発現せず、また200℃を超えるとアルキルアルミノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。

【0049】そして、熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体又は溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶解あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。

【0050】このような触媒成分として用いる有機アル

【化7】

(XII)

ミニウム化合物と縮合剤との接触生成物であるアルミノキサン、特にアルキルアルミノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴スペクトルで観測されるアルミニウム-メチル基(Al-CH_3)結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)スペクトルを観測すると、「 Al-CH_3 」に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン(TMS)基準において1.0~0.5ppmの範囲に見られる。TMSのプロトンシグナル(0ppm)が「 Al-CH_3 」に基づくメチルプロトン観測領域にあるため、この「 Al-CH_3 」に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準に測定し高磁場成分(即ち、-0.1~0.5ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0~0.1ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の50%以下、好ましくは45~5%のものが触媒成分として好適に使用できる。

【0051】本発明においては、触媒として前記(イ)成分と(ロ)成分とを組み合わせるものに、さらに所望に応じ(二)成分として他の触媒成分を加え、触媒活性を向上させたものを用いることができる。

【0052】この(二)触媒成分としては、例えば一般式

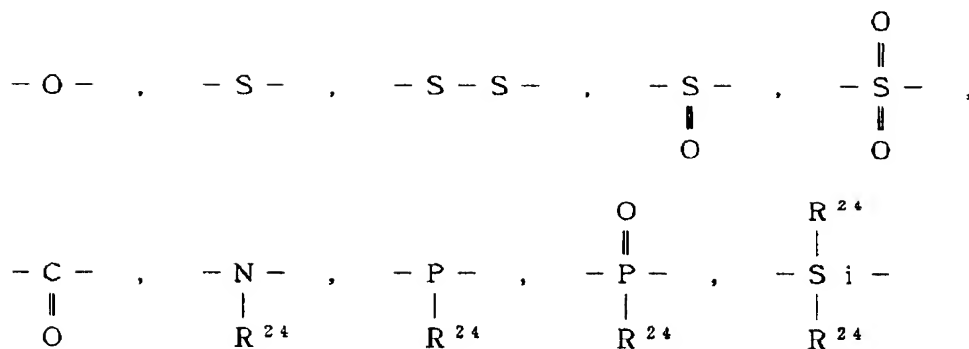


(式中の R^{21} は炭素数1~18、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基などの炭化水素基、Yは水素原子又はハロゲン原子、 k は1~3の数である)で表わされる有機アルミニウム化合物が挙げられる。このようなものの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどの1種又は2種以上を挙げることができる。また、立体規則性をそこなわない範囲において、一般式

$$\text{W-R}^{22}-(\text{P})_s-\text{R}^{23}-\text{W}' \quad (\text{XIV})$$

(式中の R^{22} 、 R^{23} は炭素数1~20の炭化水素基、炭素数7~30の置換芳香族炭化水素基あるいは酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含む置換基を有する炭素数6~40の置換芳香族炭化水素基を示し、Pは炭素数1~20の炭化水素基、

【化 8】

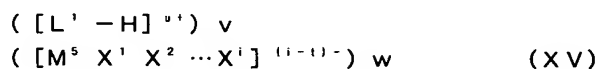


で示される基、 R^{24} は水素原子又は炭素数 1～6 の炭化水素基、W 及び W' は水酸基、アルデヒド基又はカルボキシル基、s は 0 又は 1～5 の整数である）で表わされる少なくとも 2 個の水酸基、アルデヒド基又はカルボキシル基を有する有機化合物を加えることができる。

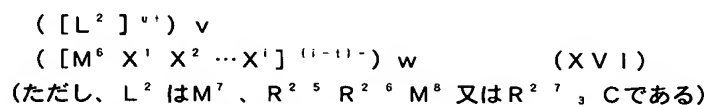
【0053】前記一般式 (XIV) で表わされる有機化合物の具体例としては、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルスルフィド、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0054】本発明において、前記 (イ) 成分と (ロ) 成分との組合せから成る触媒を使用する場合、これらの成分の割合は、各成分の種類、原料のスチレン系モノマーの種類やその他の条件により異なり、一義的には定められないが、通常は (イ) 成分中の遷移金属に対する (ロ) 成分中のアルミニウムのモル比が $1 \sim 10^6$ 、好ましくは $10 \sim 10^4$ になるように選ばれる。

【0055】また、原料のスチレン系モノマーと触媒との使用割合については適宜定めればよいが、通常該スチレン系モノマーの (ロ) 成分中のアルミニウムに対するモル比が $1 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^4$ になるように選ばれる。



又は



〔式中 L^1 はルイス塩基、 M^5 及び M^6 はそれぞれ周期律表の VB 族、VIB 族、VIIB 族、VIII 族、IB 族、IIB 族、IIIA 族、IVA 族又は VA 族から選ばれる元素、 M^7 は周期律表の IB 族、IIB 族、VIII 族から選ばれる金属、 M^8 は周期律表の VIII 族から選ばれる金属、 $X^1 \sim X^i$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、

【0056】本発明においては、触媒として、前記の組合せ以外に、(イ) 遷移金属化合物と、(ハ) 該遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物との組合せを用いることができる。また、所望により、この組合せに、さらに前記 (二) 成分を加えたものを用いることができる。

【0057】この触媒において、(イ) 成分として用いられる遷移金属化合物は前記したものから適宜選定すればよいが、好ましくは前記一般式 (VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表わされる遷移金属化合物が望ましく、特に、これらの中の炭素数 6～20 のアリール基を少なくとも 1 つ有する化合物が好適である。また所望により用いられる (二) 成分としては、前記したものが挙げられるが、これらの中で一般式 (XI) で表わされる有機アルミニウム化合物が好適である。

【0058】さらに、該 (ハ) 成分は、カチオンと複数の基が周期律表 VB 族、VIB 族、VIIB 族、VIII 族、IB 族、IIB 族、IIIA 族、IVA 族及び VA 族から選ばれた元素に結合したアニオンとから成る配位錯体化合物であって、その種類については特に制限はないが、例えば一般式

置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{27} は炭化水素基を示す。t は M^5 、 M^6 の原子価で 1～7 の整数、i は 2～8 の整数、u は $L^1 - H$ 、 L^2 のイオン価数で 1～7 の整数、v は 1 以上の整数、 $w = u \times v / (i - t)$ である〕で表わされる配位錯体化合物を好適に用いることができる。

【0059】上記L¹で示されるルイス塩基の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N - ジメチルアニリン、2，2' - ビピリジン、フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1 - ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1 - ヘキセン及びこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0060】M⁵及びM⁶の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、M⁷の具体例としてはLi、Na、Ag、Cuなど、M⁸の具体例としてはFe、Co、Niなどが挙げられる。X¹～X⁴の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n - ブトキシ基、アリアルオキシ基としてフェノキシ基、2，6 - ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、炭素数6～20のアリアル基、アルキルアリアル基若しくはアリアルアルキル基としてフェニル基、p - トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3，5 - ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4 - ターシャリーブチルフェニル基、2，6 - ジメチルフェニル基、3，5 - ジメチルフェニル基、2，4 - ジメチルフェニル基、1，2 - ジメチルフェニル基、ハロゲンとしてF、Cl、Br、I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R²⁵及びR²⁶の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。

【0061】上記式[14]、[15]の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。例えば式[14]の化合物として、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリプロピルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n - ブチル)アンモニウム、テトラキス(o, p - ジメチルフェニル)硼酸トリ(n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(p -

トリフルオロメチル)硼酸トリ(n - ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラフェニル硼酸トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、テトラフェニル硼酸トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸イソプロピルアンモニウム、テトラフェニル硼酸ジシクロヘキシルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n - ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロ硼素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジエチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジn - ブチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸p - ブロモ - N, N - ジメチルアニリニウムなどが挙げられる。

【0062】一方、前記一般式(XVI)で表わされる化合物の中で好ましいものとしては、例えばテトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸セチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、ヘキサフルオロ硼素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロ硼酸銀などが挙げられる。

【0063】前記(イ)成分と(ハ)成分との使用割合については特に制限はないが、通常(イ)成分に対する(ハ)成分のモル比が0.01～100、好ましくは1～10になるように選ばれる。また、(イ)成分と(ハ)成分とは予め接触させ、接触生成物を分離、洗浄して用いてもよいし、重合系内で接触させてもよい。さらに、所望に応じて用いられる該(二)成分の使用量は、(イ)成分1モルに対し、通常0～100モルの範囲で選ばれる。この(二)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多くても添加量に相当する効果は発現しない。なお、(二)成分は、(イ)成分、(ハ)成分あるいは(イ)成分と(ハ)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。この接触は、予め接触させてもよく、重合系内へ順次添加して接触させてもよい。

【0064】また、前記(ハ)成分の使用量は、原料モノマー/(ハ)成分モル比が通常1～10⁹、好ましくは100～10⁷になるように選ばれる。

【0065】本発明においては、このような触媒の存在下に、まず、前記一般式(1)で表わされるスチレン系モノマーを重合させて高度のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体(オリゴマーを含む)を得たのち、これに前記マクロモノマーを共重合させる二段重合法により所望のスチレン系ブロック共重合体を得られる。これらの工程における重合温度、重合時間、重合方法等については、適宜選定すればよいが、一般には、重合温度は0~120℃、好ましくは10~80℃であり、重合時間は1秒ないし10時間の範囲で選定すればよい。重合方法としては、塊状、溶液、懸濁重合のいずれも可能である。また、溶液重合にあつては、使用できる溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などがある。これらの中でも脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。この場合、モノマー/溶媒(体積比)は任意に選択することができる。

【0066】

【発明の効果】本発明のスチレン系ブロック共重合体はシンジオタクチックポリスチレンが本来有する優れた耐熱性、耐薬品性及び電気特性を保持するとともに、じん性、伸び、接着性及びオレフィン系樹脂やジエン系樹脂との相溶性が改善されたものであつて、複合材料の素材や耐熱性エラストマーなどとして有用である。

【0067】また、本発明方法によると、前記のスチレン系ブロック共重合体を効率よく製造することができる。

【0068】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0069】なお、重合体の融点、極限粘度及び接着強度は次のようにして求めた。

(1) 融点

装置：セイコー電子製DSC-200型示差走査熱量計

測定条件：①300℃、5分間保持、②30℃まで7℃/分で冷却(ファーストクーリング)、③30℃、5分間保持、④300℃まで20℃/分で昇温(セカンドヒーティング)このセカンドヒーティング時に融点を求めた。

(2) 極限粘度

1, 2, 4-トリクロルベンゼン中、135℃で測定した。

(3) 接着強度

15mm幅のアルミニウム板(厚さ50μ)を2枚用意し、共重合体40mgをはさみ込んだ。温度300℃で融解したのち、10kg/cm²圧でプレスを2分間行った。このようにして作成したテストピースの接着強度

を2cm/分の引張速度で測定した。

【0070】製造例1

(1) イソブレン型マクロモノマーの製造

内容積0.5lのかきまぜ機付反応器を窒素で置換したのち、これに十分に乾燥したヘプタン260ml及びイソブレン50mlを加え、50℃に加熱し、次いでsec-ブチルリチウム38.4ミリモルをヘプタン40mlに希釈して反応系内に徐々に滴下した。滴下後、かきまぜながら、3時間反応を続行し、反応終了後、ただちに反応系をドライアイス-メタノール系浴で-78℃まで急冷した。次に、専用投入管により、4-クロロメチルスチレンのヘプタン溶液(46ミリモル/40mlヘプタン)を滴下し、液温を-78℃に保持したまま、さらに1時間かきまぜ続けたのち、アルコールを投入して反応を停止させることにより、イソブレン型マクロモノマー40.7gが得られた。ゲルパーミュレーションクロマトグラフィー(溶媒：クロロホルム、温度35℃)測定の結果、このものの重量平均分子量はポリエチレン換算で890(Mn=593)、分子量分布度は1.50であった。

【0071】また、このマクロモノマーについて赤外線吸収スペクトル(KBr法)の測定を行ったところ、1377cm⁻¹付近にイソブレン連鎖のcis-1,4構造によるメチル基の吸収が、1660cm⁻¹に同構造のC=Cによるピークが、また1645cm⁻¹にはスチリル基に基づく末端ビニル基の存在を示唆しているピークが認められた。

【0072】さらに、¹³C-NMRの測定[CDCl₃溶液中]結果、135ppm、112ppm付近に末端ビニル基に由来する吸収が、124~125ppm、135ppm付近にイソブレン主鎖構造における二重結合のメチレン炭素の吸収が、27.0ppm付近、32.3ppm付近にメチレン炭素の吸収が、23.0ppm付近にメチル炭素の吸収が確認された。ベンゼン環の炭素は120~148ppmの間に逐次観測された。

【0073】(2) 前記(1)において、4-クロロメチルスチレンの代りにメタクリル酸クロリドのヘプタン溶液(48ミリモル/40mlヘプタン)を用い、かつsec-ブチルリチウムとして33.4ミリモル/40mlヘプタン溶液を用いた以外は、(1)と同様にして実施した。

【0074】得られたマクロモノマーの収量は31.6g、重量平均分子量はポリエチレン換算で1020、分子量分布は1.60であった。また、IRの測定を行ったところ、1725cm⁻¹付近にカルボニルの吸収が新たに観測され、1640cm⁻¹にはメタクリロイル基による不飽和結合の存在を示すピークが認められた。

【0075】(3) 前記(1)において、イソブレンの代りにアクリル酸エチル60mlを用い、溶媒をテトラヒドロフラン(THF)に変え、開始剤をt-ブチル

リチウム (34.6 ミリモル / 40 ml ヘキサン) とし、4-クロロメチルスチレン (40 ミリモル / 40 ml THF) を用いて -78℃ で重合を行った以外は、

(1) と同様にして実施した。得られたマクロモノマーの収量は 44.8 g、重量平均分子量はポリスチレン換算で 1480、分子量分布は 1.40 であった。

【0076】(4) 前記 (1) において、イソブレンの代りに 1,3-ブタジエン 50 ml を用い、溶媒を THF に変え、開始剤として t-ブチルリチウム (37.3 ミリモル / 40 ml ヘプタン) を用い 0℃ で重合を行った。重合終了後、これにアクリル酸クロリド (44.7 ミリモル / 40 ml THF) を反応させて、末端アクリロイル型ブタジエンマクロモノマーを製造した。処理手順は前記 (1) と同様である。

【0077】該マクロモノマーは、収量は 25.3 g、重量平均分子量は 860、分子量分布は 1.36 であり、かつ IR では 740 cm^{-1} 付近にブタジエンの cis-1,4 構造によるピークが、 1725 cm^{-1} 付近にはアクリロイル基中のカルボニルの特性ピークが、さらに 1640 cm^{-1} 付近に不飽和結合によるピークが認められた。

【0078】(5) 前記 (1) において、イソブレンの代りにメタクリル酸 (2,4,6-トリプロモフェニル) 30 g / 200 ml THF を用い、かつ開始剤として sec-ブチルリチウム (7.5 ミリモル / 40 ml ヘプタン) を用いて -78℃ で重合を行ったのち、これに、4-クロロメチルスチレン (9 ミリモル / 40 ml THF) を反応させて目的とする末端スチレン型マクロモノマー 27.8 g を得た。このものの重量平均分子量は 3850、分子量分布は 1.41 であった。

【0079】製造例 2

アルミニウム縮合化合物 (メチルアルミノキサン) の調製

窒素置換した内容積 500 ml のガラス製容器に、トルエン 200 ml、硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.7 g (71 ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム 24 ml (250 ミリモル) を入れ、40℃ で 8 時間反応させた。その後固体成分を除去して得られた溶液からさらにトルエンを減圧留去して接触生成物 6.7 g を得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は 610 であった。また、特開昭 62-325391 号公報に基づく ^1H -NMR 測定による高磁場成分、すなわち室温下トルエン溶液中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると ($\text{Al}-\text{CH}_3$) 結合に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン基準において 1.0 ~ -0.5 ppm の範囲にみられる。テトラメチルシランのプロトンシグナルは (0 ppm) が $\text{Al}-\text{CH}_3$ 結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、この $\text{Al}-\text{CH}_3$ 結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトル

エンのメチルプロトンシグナル 2.35 ppm を基準にして測定し、高磁場成分 (すなわち、-0.0 ~ -0.5 ppm) と他の磁場成分 (すなわち、1.0 ~ -0.1 ppm) とに分けたときに、該高磁場成分が全体の 43% であった。

【0080】実施例 1

窒素雰囲気下、乾燥した 500 ml 反応容器に、室温下トルエン 100 ml、触媒成分として製造例 2 で得られたメチルアルミノキサン 4 ミリモルを加え、さらにスチレン 100 ml を加えたのち、60℃ で 30 分間静置した。次いで、これに 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド 10 マイクロモルを添加し、重合を開始した。

【0081】30 分間反応を行ったのち、製造例 1

(1) で得られたイソブレン型マクロモノマーのトルエン溶液 (10 g / 50 ml トルエン) を添加し、2 時間重合を行った。その後、メタノール-塩酸混合液に反応生成物を投入し、反応を停止し脱灰したのち、さらにメタノールで洗浄し乾燥した。さらに非品質ポリマーを除去するために、メチルエチルケトンでソックスレー抽出を 8 時間行い、不溶物を乾燥して、39.5 g の重合体を得た。この重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.90 dl/g であった。

【0082】 ^{13}C -NMR を測定したところ、145.2 ppm に鋭いピークが見られた。このことは、スチレン連鎖がシンジオタクチック構造であることを示している。また、赤外線吸収スペクトル (IR) には 1380 cm^{-1} 付近に cis-1,4 イソブレン単位の吸収が認められ、 ^1H -NMR より求めた。イソブレン単位含量は 9.7 重量% であることが判明した。結果を表 2 に示した。

【0083】また、シンジオタクティシティーはラセミベンタッドで 90% 以上であった。なお、シンジオタクティシティーは ^{13}C -NMR より求めた。

【0084】実施例 2

実施例 1 において、表 1 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして共重合体を製造した。結果を表 2 に示す。

【0085】また、 ^{13}C -NMR より求めたシンジオタクティシティーはラセミベンタッドで 92% 以上であった。

【0086】実施例 3 ~ 6

表 1 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてブロック共重合体を製造した。その結果を表 2 に示す。また、 ^{13}C -NMR より算出したシンジオタクティシティーはラセミベンタッドで 87% 以上であった。

【0087】実施例 7

実施例 1 において、重合触媒をトリイソブチルアルミニウム 30 マイクロモル、テトラキス (ペンタフルオロフ

エニル) 硼酸トリエチルアンモニウム 5 マイクロモル及び 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル 5 マイクロモルから成る系に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてブロック共重合体を製造した。その結果を表 2 に示す。

【0088】実施例 8 ~ 10

表 1 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 7 と同様にしてブロック共重合体を製造した。その結果を表 2 に示す。

【0089】比較例 1

窒素雰囲気下、乾燥した 500 ml 反応容器に、室温下、トルエン 100 ml、触媒成分として製造例 2 で得られたメチルアルミノキサン 4 ミリモルを加え、さらにスチレン 100 ml を加えたのち、60℃で 30 分間静置した。

【0090】この容器に 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル 10 マイクロモルを添加し、さらに製造例 1 (3) で得られたアクリル酸エチル型マクロモノマーのトルエン溶液 (10 g / 50 ml トルエン) を添加し、3 時間重合を行なった。その後、メタノール - 塩酸混合液に反応生成物

を投入し、反応を停止し脱灰したのち、さらにメタノールで洗浄を行い、乾燥して 28.5 g の重合体を得た。この重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.48 dl / g であった。

【0091】 ^{13}C -NMR を測定したところ、145.1 ppm に鋭いピークが見られた。このことは、スチレン連鎖がシンジオタクチック構造であることを示している。また、IR には 1730 cm^{-1} 付近にカルボニルの吸収が認められ、 ^1H -NMR より求めたアクリル酸エチル単位含量は 4.6 重量% であることが判明した。結果を表 2 に示す。

【0092】このものの ^{13}C -NMR より求めたシンジオタクティシティは、それぞれラセミペンタッドで 72% であった。

【0093】比較例 2

比較例 1 において、製造例 (3) で得たマクロモノマーの代りに、製造例 1 (5) で得たマクロモノマーを用いた以外は、比較例 1 と同様にして実施した。その結果を表 2 に示す。

【0094】

【表 1】

	スチレン系モノマー	重合触媒 ¹⁾	使用マクロモノマー ²⁾	スチレン ³⁾ 重合時間 (分)
実施例 1	スチレン	(I)	製造例(1) IP-CMS	30
実施例 2	スチレン	(I)	製造例(2) IP-AC	30
実施例 3	スチレン	(I)	製造例(3) EA-CMS	30
実施例 4	スチレン	(I)	製造例(4) BD-MC	30
実施例 5	スチレン	(I)	製造例(5) BPMA-CMS	30
実施例 6	4-メチルスチレン	(I)	製造例(1) IP-CMS	30
実施例 7	スチレン	(II)	製造例(1) IP-CMS	30
実施例 8	スチレン	(II)	製造例(2) IP-AC	30
実施例 9	スチレン	(II)	製造例(3) EA-CMS	30
実施例 10	4-メチルスチレン	(II)	製造例(1) IP-CMS	20
比較例 1	スチレン	(I)	製造例(3) EA-CMS	(180) ⁴⁾
比較例 2	スチレン	(I)	製造例(5) BPMA-CMS	(180) ⁴⁾

【0095】注 1) 重合触媒

(I) 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル - メチルアルミノキサン

(II) 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル - テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム - トリイ

ソプチルアルミニウム

2) IP-CMS : イソブレン鎖末端スチリル基

IP-AC : イソブレン鎖末端アクリロイル基

EA-CMS : アクリル酸エステル鎖末端スチリル基

BD-MC : 1, 3 - ブタジエン鎖末端メタクリロイル基

BPMA-CMS : メタクリル酸 2, 4, 6 - トリプロ

モフェニル鎖末端スチリル基

4) 全重合時間

3) マクロモノマー添加前重合時間 (ただし、添加後は
一律120分)

【0096】

【表2】

	収 量 (g)	マクロモノマー 含 量 (重量%)	融 点 (°C)	[η] (dl/g)	¹³ C-NMR (ラセミペン タッド)	接 着 強 度 (kg/15×15mm)
実施例1	39.5	9.7	266	0.96	90	—
実施例2	32.7	8.5	268	0.92	92	—
実施例3	29.5	7.7	264	0.89	89	11.0
実施例4	34.2	8.7	269	0.93	93	—
実施例5	40.1	8.0	264	0.97	87	12.0
実施例6	35.4	7.9	—	1.24	91	—
実施例7	38.7	9.5	265	1.01	92	—
実施例8	31.9	8.4	268	0.99	93	—
実施例9	30.7	8.7	264	0.92	88	11.5
実施例10	34.9	8.3	—	1.10	89	—
比較例1	18.5	4.6	254	0.48	72	3.7
比較例2	20.4	2.3	258	0.62	75	3.5